

CLIPPEDIMAGE= JP356125434A  
PAT-NO: JP356125434A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56125434 A  
TITLE: SURFACE TREATMENT OF MOLDED ARTICLE

PUBN-DATE: October 1, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
KATSUURA, KAKUJI  
INAGAKI, KUNIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI CHEM IND LTD	N/A

APPL-NO: JP55029565

APPL-DATE: March 8, 1980

INT-CL\_(IPC): C08J007/04; C03C017/30

US-CL-CURRENT: 427/489,522/113 ,522/172

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve coatability and adhesiveness of a molded article by forming small lumps of a silicon compd., by a method wherein a mixed gas of an alkylsilane and nitrogen is subjected to a plasma polymn. on the surface of the molded article.

CONSTITUTION: A mixed gas of an alkylsilane of the formula (wherein R<SB>1</SB> is hydrocarbon group; R<SB>2</SB>, R<SB>3</SB>, R<SB>4</SB> are each H, hydrocarbon group) such as tetramethylsilane and nitrogen in a ratio of 1:0.8&sim;1:10 is subjected to a plasma polymn. on the surface of a film, a sheet or a fiber composed of an org. polymer such as a polyester, a polyamide or a polyolefin or glass, in order to firmly form small lumps (which are approximately a circle having a diameter of 0.05&sim;0.5&mu;) and composed of a

silicon compd. contg. silicon, carbon, oxygen and nitrogen) on the surface of the molded article, whereby coatability and adhesiveness as well as slip characteristics are improved. For example, a polyethylene terephthalate film is useful as a magnetic film or a photographic base material.

COPYRIGHT: (C) 1981, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56-125434

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 J 7/04  
 C 03 C 17/30

識別記号 庁内整理番号  
 7415-4F  
 8017-4G

⑬公開 昭和56年(1981)10月1日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全3頁)

④成型製品の表面処理法

②特 願 昭55-29565  
 ②出 願 昭55(1980)3月8日  
 ⑦発明者 勝浦嘉久次  
 浜松市蜆塚二丁目24番8号

⑦発明者 稲垣訓宏  
 浜松市蜆塚一丁目37番7号  
 ⑦出願人 三菱化成工業株式会社  
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 ⑧代理人 弁理士 長谷川一 外1名

明細書

1 発明の名称 成型製品の表面処理法

2 特許請求の範囲

(1) 成型製品表面上で一般式  $\frac{R_1}{R_2} \backslash \frac{S_1}{R_3} / \frac{R_3}{R_4}$  (式中、

$R_1$  は炭化水素基、  $R_2$ 、  $R_3$  および  $R_4$  は水素原子または炭化水素基を示す) で表わされる化合物と窒素との混合ガスをプラズマ重合することにより、成型製品の表面上にケイ素化合物からなる小瘤を形成させることを特徴とする成型製品の表面処理法

(2) 成型製品として、有機重合体成型品を用いる特許請求の範囲第1項記載の表面処理法

(3) 成型製品として、ガラス成型品を用いる特許請求の範囲第1項記載の表面処理法

(4) 混合ガスがテトラアルキルシランと窒素の混合ガスである特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の表面処理法

(5) 混合ガスがテトラメチルシランと窒素の混

合ガスである特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の表面処理法

3 発明の詳細な説明

本発明は成型製品の表面処理法に関する。エチレンやアセチレンなどのモノマーガスをプラズマ重合させることにより、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6などの有機重合体成型製品やガラス成型品の表面をポリマー共テイングして、これらの表面特性を改善することは知られている。そしてこのプラズマ重合により、表面に生成するポリマーの種類、形状はプラズマ重合条件、処理する成型製品の種類などにも影響されるが、大きくは、用いるモノマーガスの種類に依存する。

一方、有機重合体成型品は、その取扱い特性を改善するため、しばしば表面特性の変性を必要とする。例えばポリエチルフィルムなどの重合体フィルムの巻取りにおいては、ある程度の表面スリップ性の改善が必要とされる。スリップ性の改善には、従来から、ケイ素化合物例

えば二酸化ケイ素により重合体表面を被覆することが行なわれているが、従来の方法、例えばブレンド塗布、真空蒸着などの方法においては、基材の重合体フィルムの外観に変化を与えたり、被覆層と基材との結合が不充分であつたりして、不満足なものであつた。

基材重合体表面上に、化学的に強固に結合したケイ素化合物の小瘤を多数点在させることにより上記のような欠点がない良好な重合体フィルムを提供しようとする試みはなされているが（例えば、特公昭52-36544号）、いくつかの工程からなる複雑なものである。

本発明者等は、成型製品表面上に、ケイ素化合物の小瘤を化学結合により多数存在させる方法について鋭意検討した結果、プラズマ重合において特定のケイ素化合物モノマーと窒素との混合ガスを用いることにより、容易に上記目的を達成しうることを知り、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、成型製品表面上で一般式  $\frac{R_1 \backslash Si}{R_2 /} \backslash \frac{R_3}{R_4}$  （式中、 $R_1$  は炭化水素基、

合物としては、テトラアルキルシラン、トリアルキルシラン、ジアルキルシラン、モノアルキルシラン、トリアルキルモノアリールシラン等が挙げられる。炭化水素基の炭素数は通常1～8程度である。テトラアルキルシランとしては、テトラメチルシラン、テトラエチルシランなどが挙げられる。

混合ガス中の一般式  $\frac{R_1 \backslash Si}{R_2 /} \backslash \frac{R_3}{R_4}$  で表わされる化合物（以下、これを「アルキルシラン」と略称する）と窒素の比率は、前者：後者のモル比で1：0.8～1：10の範囲が好ましく、この範囲でケイ素化合物の小瘤が強固に基材表面に結合した状態で点在した成型製品が容易に得られる。

次に、プラズマ重合の条件について説明する。重合温度にはとくに制限はないが、常温付近でよい。アルキルシランの分圧は、0.0001～0.6 Torr、窒素ガスの分圧が0.0004～0.9 Torr、全圧が0.001～1 Torrである。アルキルシランお

$R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は水素原子または炭化水素基を示す）で表わされる化合物と窒素との混合ガスをプラズマ重合することにより、成型製品の表面上にケイ素化合物からなる小瘤を形成させることを特徴とする成型製品の表面処理法に存する。

本発明方法をさらに詳細に説明するに、本発明方法において使用される基材の成型製品としては、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル類、ナイロン6のようなポリアミド類、ポリイミド類、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン類、ポリステレンなどの有機重合体またはガラスからなるフィルム、シート、繊維などが挙げられる。

プラズマ重合させる際のモノマーガスとしては、一般式  $\frac{R_1 \backslash Si}{R_2 /} \backslash \frac{R_3}{R_4}$  （式中、 $R_1$  は炭化水素基、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は水素原子または炭化水素基を示す）で表わされる化合物と窒素との混合ガスが用いられるが、前示一般式で表わされる化

より窒素の流速は、装置の大きさとパワーの大きさに関係し、例えば、直径3.5 cm長さ40 cmの装置でラジオ波のパワー25ワットのものでは、アルキルシランの流速は0.01～ $\frac{1}{7577}$  cc/分、窒素ガスの流速は0.05～ $\frac{1}{7577}$  cc/分程度が選ばれる。

プラズマ重合の装置は、公知のものでよく、  
例えれば内部電極方式では、Journal of Applied  
Polymer Science 第17巻 885頁(1973)  
に記載された装置、無電極方式では、Journal  
of Applied Polymer Science 第15巻 2277頁  
(1971)に記載された装置等が挙げられる。

しかして重合物の生成速度は、1～10 mg/cm<sup>2</sup>・分程度とし、最終生成量は表面の厚みにして500～10000 Åとすることが好ましい。

このようにして得られる成型製品は、X線光電子分光法および電子顕微鏡による分析結果から、ケイ素、炭素、酸素及び窒素を含むケイ素化合物からなるほど円形の小瘤が表面に点在したものであり、小瘤の直径は、約0.05 μ乃至

0.5 μの直径を有している。そして、小瘤の結合強度は、セロテープ剥離しても、そのまま保持され、実用的な用途における使用を可能とする。

本発明の表面処理をポリエチレンなどのポリオレフィン成型品に施すと、表面エネルギーが向上するが、これは塗装性、接着性が改善されたことを示す。また滑り性も良好なものとなる。さらに、本発明の表面処理により、表面のくもり、透明性または色に認めうる程の変化を与えない。

本発明方法により得られる成型製品は、フィルムおよび繊維などの用途で、有用である。たとえばポリエチレンテレフタレートフィルムは磁気テープまたは写真用ベースとして有用である。

以下、本発明方法を実施例によつて説明する。  
実施例1

ガラス平板を基材として、これに、テトラメチルシランと窒素の混合ガスで、プラズマ重合を行なつた。重合装置は、Journal of Applied

に記載されたものに準じた。

重合条件は次の通りであつた。

装置の大きさ：直径3.5 cm 長さ40 cm

ラジオ波のパワー：20ワット

モノマーガス組成：テトラメチルシランと窒素のモル比1:1  
圧 力：全圧 $3.0 \times 10^{-2}$  Torr (テトラメチルシランと窒素の分圧、それぞれ $1.5 \times 10^{-2}$  Torr)

モノマーガス流速： $0.264 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{分}$  (テトラメチルシランと窒素の分圧、それぞれ $0.132 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{分}$ )

重合物生成速度： $1.5 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{分}$

重合時間：30分

得られたガラス板は、電子顕微鏡観察 ( $45^\circ$  の角度での陰影の観察を含む) により、表面に小瘤を有していることが判明した。走査型電子顕微鏡写真 (Auスパッタリング) は第1図の通りであり、約 $0.05 \sim 0.5 \mu$ の円形の小瘤が点在していることが判る (倍率 $5000\times$ 倍)。X線

光電子分光法による分析の結果、小瘤は、ケイ素、炭素、酸素、窒素を含むケイ素化合物であることが判明した。

「Physical Chemistry Adhesion」 D.H. Kambler 著、Wiley Interscience

発行に記載の方法で表面エネルギーを測定したところ、 $31.8 \text{ dyne/cm}$  であつた。また、この成型品をセロテープ剥離試験をしたのち、再度電子顕微鏡により観察したが、小瘤は保持されていた。

なお、プラズマ重合処理前に比べ、ガラス板には、表面のくもりは認められず、透明性に変化はなかつた。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1に従つて製造したケイ素化合物からなる小瘤を有するガラス板表面の電子顕微鏡写真である。

第1図



特許出願人 三徳化成工業株式会社  
代理人 弁理士 長谷川 一  
ほかの名